

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—112915

⑤Int. Cl.²
C 03 C 3/30
C 03 C 3/16

識別記号 ⑥日本分類
1 0 1 21 A 22

庁内整理番号
7417—4G
7417—4G

⑬公開 昭和54年(1979)9月4日

発明の数 1
審査請求 有

(全 8 頁)

⑭光学ガラス

東京都目黒区自由ヶ丘2の18の
1

⑰特 願 昭53—19625

⑰出 願 人 日本光学工業株式会社

⑱出 願 昭53(1978)2月24日

東京都千代田区丸の内3丁目2
番3号

⑲発 明 者 中村博

⑲代 理 人 弁理士 岡部正夫 外6名

横浜市旭区笹野台197

同 市村健夫

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

1. 重量パーセントで

P_2O_5 10 ~ 72

$R_2^I O$ 0 ~ 41

($R_2^I O$ は Li_2O 、 Na_2O 又は K_2O の1若しくは
は2以上の組合せ)

ZnO 0 ~ 46

(但し、 $R_2^I O + ZnO$ 5 ~ 50)

Nb_2O_5 22 ~ 63

TiO_2 0 ~ 26

Al_2O_3 0 ~ 14

$R^{II}O$ 0 ~ 47

($R^{II}O$ は MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO の1
若しくは2以上の組合せ)

PbO 0 ~ 32

GeO_2 0 ~ 55

Ta_2O_5 0 ~ 22

WO_3 0 ~ 47

0 ~ 16

SiO_2 0 ~ 4

V_2O_5 0 ~ 6

ZrO_2 0 ~ 5

La_2O_3 0 ~ 4

を含有する光学ガラス。

2. 特許請求の範囲第1項に基づき、重量パー
セントで

Y_2O_3 0

ZrO_2 0

La_2O_3 0

を含有するガラス。

3. 特許請求の範囲第2項に基づき、重量パー
セントで

P_2O_5 10 ~ 52

$R_2^I O$ 0 ~ 34

ZnO 0 ~ 35

(但し、 $R_2^I O + ZnO$ 5 ~ 40)

Nb_2O_5 24 ~ 63

TiO_2 1 ~ 26

$R''O$ 0 ~ 4 0

を含有するガラス。

4. 特許請求の範囲第3項に基き、重量パーセントで

P_2O_5 1 0 ~ 4 2

$R_2^I O$ 0 ~ 3 2

$R''O$ 0 ~ 3 2

を含有するガラス。

5. 特許請求の範囲第4項に基き、重量パーセントで

P_2O_5 1 8 ~ 4 2

$R_2^I O$ 0 ~ 3 2

ZnO 0 ~ 3 5

(但し、 $R_2^I O + ZnO$ 1 2 ~ 4 0)

Nb_2O_5 2 4 ~ 4 5

TiO_2 1 ~ 2 2

PbO 0 ~ 3 2

G_2O_3 0 ~ 4 0

WO_3 0 ~ 3 5

を含有するガラス。

6. 特許請求の範囲第5項に基き、重量パーセントで

P_2O_5 2 4 ~ 3 8

$R_2^I O$ 1 0 ~ 2 6

ZnO 0 ~ 1 5

(但し、 $R_2^I O + ZnO$ 1 2 ~ 2 7)

Nb_2O_5 2 4 ~ 4 0

TiO_2 1 ~ 1 9

Al_2O_3 1 ~ 1 2

$R''O$ 0 ~ 1 5

PbO 0 ~ 2 0

G_2O_3 0 ~ 2 0

Ta_2O_5 0 ~ 1 0

WO_3 0 ~ 2 0

F 0 ~ 6

SiO_2 0 ~ 3

を含有する光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分散の光学ガラスに関する。

従来、高分散の光学ガラスの中、通例フリ

ントガラス、重フリントガラス、重バリウムフリントガラス等と呼称される範囲にあり、ガラス網目構成酸化物として、無水珪酸又は無水硼酸、ガラス網目修飾酸化物としてアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化チタン等もしくは中間酸化物として酸化アルミニウムをその主成分として含有するものがある。これらの光学ガラスは光学系構成要素の材料に不可欠のものとして広く使用されているが、光線の透過率の点に於て、必ずしも十分に満足しうるものではない。特に屈折率が高く無水珪酸分の少ないものについてこの傾向が強い。近時カラー写真の普及に伴い、光学ガラスに見られがちである帯黄着色は、従前に増して大きな欠点とされるようになっている。又光学ガラスの研磨加工技術の進歩に伴い、苛酷な加工条件にさらされる事が多くなり、かつ増透膜の普及につれて、表面の咬食変質層の存在が許容されなくなり、従つて従前に増して化学

的耐久性が重視されるようになっている。

本発明は、 $P_2O_5 - R_2^I O$ ($R_2^I O$ は Li_2O 、 Na_2O 、又は K_2O の1若しくは2以上の組合せ) - $ZnO - Nb_2O_5$ 系ガラス及びこれに他の成分を導入したガラスが高分散で、これ迄公知のガラスより着色が少なく、優れた化学的耐久性を有することを見出したものであり、その光学恒数は、屈折率 n_d 及びアツペ数 ν_d がそれぞれ 1.53 ~ 1.86、21 ~ 43 に及ぶ。

本発明によるガラスの第1の組成範囲を重量パーセントで示すと次の通りである。

P_2O_5 1 0 ~ 7 2

$R_2^I O$ 0 ~ 4 1

($R_2^I O$ は Li_2O 、 Na_2O 、又は K_2O の1若しくは2以上の組合せ)

ZnO 0 ~ 4 6

(但し、 $R_2^I O + ZnO$ 5 ~ 5 0)

Nb_2O_5 2 2 ~ 6 3

TiO_2 0 ~ 2 6

Al_2O_3 0 ~ 1 4

$R^I O$	0 ~ 47
($R^I O$ は MgO 、 CaO 、 SrO 又は BaO の1若しくは2以上の組合せ)	
PbO	0 ~ 32
Ga_2O_3	0 ~ 5.5
Ta_2O_5	0 ~ 22
WO_3	0 ~ 47
F	0 ~ 16
SiO_2	0 ~ 4
Y_2O_3	0 ~ 6
ZrO_2	0 ~ 5
La_2O_3	0 ~ 4

一般に、磷酸塩系ガラスを形成する P_2O_5 は珪酸塩又は硼酸塩系ガラスを形成する SiO_2 又は B_2O_3 よりも、ガラス網目構成酸化物として、低温でガラスを溶融形成する能力を有しかつ、可視域より近紫外にかけての透過率が高いという特徴を持つ。一方アルカリ金属酸化物 R^I_2O 及び ZnO は、磷酸塩ガラスに於てガラス化領域を広げる。又液相温度を低下さ

せるので、溶融に際しての坩堝の侵食による着色を軽減させることが可能となる。又 Nb_2O_5 は高屈折率及び比較的高分散の性質をガラスに付与し、かつガラスの化学的耐久性を高める酸化物である。しかし乍ら、従来のガラスに含有できる Nb_2O_5 の範囲は比較的狭く、従つて Nb_2O_5 の使用は極く制限されていた。そこで本発明の如く、 P_2O_5 に対して R^I_2O 、 ZnO を適当な割合で併用することにより、 Nb_2O_5 の含有量の大きいところに広く、かつ失透に対して安定なガラス化範囲を拡大することが可能となつた。

各成分の含有量の範囲は、次の理由によりその上限及び下限が定められた。

ガラス網目構成酸化物である P_2O_5 は、前述の特徴を生かすために、少なくとも10%は必要であるが、72%を越えると屈折率が十分高くなりえず、又化学的耐久性が低下するので、 P_2O_5 は10~72%が適当である。

R^I_2O 及び ZnO は、その効果を生ずるため

には少なくともそれらの合計の量として5%必要である。しかしこれらの酸化物の含有量が増すと失透性が高まり、化学的耐久性が悪化するため R^I_2O 及び ZnO の夫々の上限は41%及び46%であり、かつ R^I_2O と ZnO の合量では50%を超えてはならない。上記のアルカリ金属酸化物の中では、 K_2O の添加の効果が最も顕著である。

目的とする光学恒数及び十分な化学的耐久性を得るためには、 Nb_2O_5 は少なくとも22%必要であるが、63%を越えると失透に対して不安定となる。

このように P_2O_5 - R^I_2O - ZnO - Nb_2O_5 系のみでもかなりの範囲において、安定な光学ガラスを得ることができるが、ガラスの光学恒数の範囲を拡大するためには、他の成分の添加が必要な場合がある。他の成分を適量添加すると単に光学恒数を適当に得ることができるのみならず、又溶融温度が低下して、溶融が容易になり、坩堝の侵食によるガラスの汚

染着色を軽減する場合が少なくない。

TiO_2 は Nb_2O_5 と同様に高屈折率及び比較的低いアツペ散をガラスに付与する。従つて TiO_2 を導入すると Nb_2O_5 の含有量を減しても目的とする光学恒数を得ることができ、さらに液相温度を下げ、失透に対して安定な高屈折率ガラスを容易に製造しうるようになる。 TiO_2 を含有するガラスは化学的耐久性が極めて優れている。又、光線の透過率が悪化することも少ない。 TiO_2 の含有量が非常に大きくなると、溶融の条件によつては紫色に着色することがあるが、このような場合、亜砒酸 As_2O_3 を適量添加し溶融すれば着色を防止しうる。この際、雰囲気を酸化性にすれば、更に好ましい。 TiO_2 は26%を超えて含有させると失透性が増し、又溶融温度が高まるので、最高26%と限定した。

Al_2O_3 の添加は、ガラス構造を安定化させ失透を抑える効果をもつので、光学恒数の広い範囲に渡つて安定なガラスを得ることがで

きる。しかし14%を越えると逆に失透性が高まる。

アルカリ土類金属酸化物 $R^{\text{II}}O$ の導入は、ガラス化範囲を拡大する。又、溶融温度が低下し坩堝の侵食によるガラスの汚染着色を抑え更に失透に対する安定化を可能にする。しかし $R^{\text{II}}O$ の1もしくは2以上の組合せの合計が47%を越えると失透性が增大する。上記アルカリ土類金属酸化物の中では、 BaO の導入によつて最も溶融温度が低下し、坩堝の侵食によるガラスの汚染着色が少なく、失透に対して安定なガラス化領域が最も拡大する。

PbO の添加は屈折率に対して小さいアツベ散を付与し、又、ガラス化範囲の拡大、液相温度の低下に有効であるが、32%を越えて含有させるとガラスは強く着色する。

GeO_2 はそれ自身ガラス網目構成酸化物であるため、ガラスの失透に対する安定化に大きな効果を与える。 GeO_2 を P_2O_5 の一部と置換すると、ガラスの屈折率が大きくなり、同

時に比較的高い分散をもつガラスが得られる。

GeO_2 含有量が増すと液相温度が上昇し、着色が強くなるので、55%以下で用いるのが適当である。

Ta_2O_5 はガラスに高屈折率及び低いアツベ散を与える成分として有効であり、 Nb_2O_5 の一部と置換することができるが、22%を越えると失透傾向が高まる。

WO_3 は Nb_2O_5 と略同程度に高屈折率をガラスに付与する。従つて WO_3 を導入した場合、 Nb_2O_5 の含有量を減しても高屈折率ガラスを得ることができる。更に WO_3 の導入は液相温度を下げ、失透に対して安定な高屈折率ガラスを容易に得ることができる。この際 WO_3 の含有量が47%を越えるとガラスは強く着色する。

液相温度を下げ、光線の透過率を高めるために、弗素 F を添加導入するとよい場合がある。又、 F はガラスに小さいアツベ散を付与するのに有効である。弗素含有量が多くなる

と、ガラス溶解中に弗素及び弗素化合物の揮発が激しくなるため、光学的性質が変動し、又脈理も生じやすくなる。このため F は16%以下で用いるのが望ましい。

SiO_2 の導入はガラスの粘度を増大させるので、失透化抑制に有効である。しかし4%を越えると溶解中に未溶解物を生じやすくなり、均質なガラスを得ることが困難となる。

Y_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 は液相温度を高め失透性を増すので、多く加えるのは好ましくないが、高屈折成分として導入すれば、光学的性質を向上させることができる。必要な場合 Y_2O_3 では6%以下、 ZrO_2 は5%以下、 La_2O_3 では4%以下が望ましい。

以上の第1の組成範囲(重量パーセントで表す)のうちで、次の第2の組成特定(重量パーセントで表す)のガラスは失透に対して安定であり、又液相温度が低く、坩堝によるガラスの汚染着色が少ない。

Y_2O_3 0

ZrO_2 0

La_2O_3 0

この第2の組成範囲のうち次の第3の組成限定(重量パーセントで示す)のガラスは光学的耐久性がより優れている。

R_2O_3 10~52

R^{I}_2O 0~34

ZnO 0~35

(但し、 $R^{\text{I}}_2O + ZnO$ 5~40)

この第3の組成範囲のうち、次の第4の組成限定(重量パーセントで示す)においてはガラスに高屈折率(屈折率 n_d 1.65~1.86)及び高分散(分散 ν_d 21~34)を付与することができるので、高性能のレンズを作るのに適している。

P_2O_5 10~42

R^{I}_2O 0~32

この第4の組成範囲のうち、次の第5の組成限定(重量パーセント)のガラスは、光線の透過率がより優れている。

P_2O_5	18 ~ 42
H_2O	0 ~ 32
ZnO	0 ~ 35
(但し、 $R_2O + ZnO$ 12 ~ 40)	

Nb_2O_5	24 ~ 45
TiO_2	1 ~ 22
PbO	0 ~ 30
GeO_2	0 ~ 40
WO_3	0 ~ 35

この第5の組成範囲のうち、次の第6の組成限定(重量パーセント)のガラスは失透に
に対する安定性が特に優れている。

P_2O_5	24 ~ 38
H_2O	10 ~ 26
ZnO	0 ~ 15
(但し、 $R_2O + ZnO$ 12 ~ 27)	
Nb_2O_5	24 ~ 40
TiO_2	1 ~ 19
Al_2O_3	1 ~ 12
R_2O	0 ~ 15

(重量パーセント)、屈折率 n_d 及びアツベ
数 ν_d を表1に示す。尚、実施例29~33
の組成はガラスに含有される陽イオンを酸化
物として計算した場合の酸化物の重量パーセ
ントで表わし、陰素イオンが一部表記の弗素
イオンで置換されている。

また第1図に実線で表わした実施例32の
ガラス(1)、及びこれと同じ屈折率 n_d とアツ
ベ数 ν_d を有する破線で表わした従来の光学
ガラス(2)の分光透過率曲線を示す。

第2図には実線で表わした実施例33のガ
ラス(1)及びこれと同じ屈折率 n_d とアツベ数
 ν_d を有する、破線で表わした従来の光学ガ
ラス(2)の分光透過率曲線を示す。この分光透
過率曲線は10 μ m内部の透過率である。両図
により、光線透過時に短波長側光線の透過率
において、本発明に係る光学ガラスが優れて
いることが明らかである。

又、表2に実施例32及び実施例33のガ
ラス、並びにこれらとそれぞれ同じ屈折率

PbO	0 ~ 20
GeO_2	0 ~ 20
Ta_2O_5	0 ~ 10
WO_3	0 ~ 20
F	0 ~ 6
SiO_2	0 ~ 3

本発明に係る光学ガラスは、各成分の原料
として、 P_2O_5 は正磷酸 H_3PO_4 の水溶液、又は
他成分の磷酸塩、例えばメタ磷酸カリウム等
を使用し、その他の成分については、それぞ
れ対応する酸化物、炭酸塩、硝酸塩、弗化物
等を使用し、必要に応じて亜硫酸等の脱泡剤
消泡剤を加えて、所望の割合に秤取、混合し
て調合原料となし、これを1100~1200℃
に加熱した電気炉中の白金坩堝に投入し、溶
融、清澄後、撹拌し、均一化してから鉄製の
鑄型に鑄込み、徐冷して製造することができ
る。弗素は成分陽イオンの弗化物として導入
される。

本発明に係る光学ガラスの実施例の組成

n_d とアツベ数 ν_d を有する従来のガラスの化
学的耐久性の基準となる耐酸性を示す。耐酸
性は、420~590 μ mの大きさの比重グ
ラムのガラス粉末を0.01規定の硝酸中で
100℃に60分間保ち、試料重量とその減
量から減量率(重量パーセント)を算出して
表示したものである。減量率(重量パーセン
ト)の小さいガラスほど化学的耐久性に優れ
ており、表2により本発明に係る光学ガラス
が優れていることが明らかである。

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_2O_5	70.0	55.0	24.0	25.0	38.0	35.0	34.0	30.0	31.0
Li_2O	5.0					5.0			
Na_2O		20.0				10.0		3.0	11.0
K_2O			14.0	35.0	40.0	12.0		10.0	10.0
ZnO							43.0	35.0	
Nb_2O_5	25.0	25.0	62.0	40.0	22.0	38.0	23.0	22.0	25.0
TiO_2									8.0
Al_2O_3									5.0
n_d	1.5884	1.5759	1.8557	1.6587	1.5339	1.6745	1.7555	1.6855	1.6863
ν_d	40.9	43.0	21.3	31.7	35.2	32.4	33.4	34.7	28.7

表 1 (続き)

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
P_2O_5	28.4	31.3	40.0	38.0	35.0	35.0	28.0	25.8	30.0
Na_2O					10.0	5.0			
K_2O	32.3	16.2	20.0	27.0	19.0	15.0	3.0	19.6	20.5
ZnO		4.8					2.0		
Nb_2O_5	22.5	22.9	25.0	35.0	27.0	25.0	22.0	22.6	23.0
TiO_2	2.3	24.8							
Al_2O_3	12.5								1.5
MgO			15.0				2.0		
CaO				10.0			13.0		
SrO	2.0				9.0		11.0		
BaO						20.0	19.0		
PbO								32.0	15.0
GeO_2									10.0
n_d	1.5879	1.8178	1.6102	1.6444	1.6213	1.6391	1.7082	1.7248	1.6599
ν_d	40.2	21.8	39.5	35.7	37.6	38.6	39.9	28.7	34.6

表 1 (続 き)

	19	20	21	22	23	24	25	26	27
P_2O_5	18.1	10.3	30.0	28.2	30.0	19.4	31.8	30.0	30.0
Na_2O								10.0	
K_2O	12.7	12.0	28.9	26.6	26.7	12.8	32.0	15.0	27.2
ZnO								7.0	
Nb_2O_5	22.2	22.0	22.4	22.1	23.3	22.1	23.2	23.0	23.4
TiO_2			1.4		1.2		5.3	10.0	2.3
Al_2O_3			2.0		1.5		3.0		
CaO			2.5	2.2	2.3				
SiO_2			2.8						
PbO	7.0	1.1					2.0		13.3
GeO_2	40.0	54.6							
Ta_2O_5			10.0	20.7					
WO_3					15.0	45.7			
SiO_2							2.8		
Y_2O_3								5.0	
ZrO_2									3.8
n_d	1.6981	1.7010	1.6339	1.6551	1.6439	1.7874	1.6214	1.7024	1.6698
ν_d	33.1	32.9	35.6	33.8	33.7	24.1	34.1	28.5	31.4

表 1 (続 き)

	28	29	30	31	32	33
P_2O_5	30.0	34.1	30.9	20.6	28.6	31.5
Li_2O		1.6				
Na_2O	10.0	4.5			5.7	7.1
K_2O	18.0	6.6	28.8	21.6	7.9	9.0
ZnO	7.0	1.5				
Nb_2O_5	23.0	33.6	23.9	22.0	38.6	36.2
TiO_2	10.0	13.9	9.6	18.3	2.8	1.6
Al_2O_3		2.7	2.0	2.8	2.1	2.4
BaO					4.5	3.1
PbO					7.2	6.2
La_2O_3	2.0					
F		1.5	4.7	14.6	2.4	2.7
As_2O_3					0.2	0.2
n_d	1.6897	1.7993	1.6306	1.6150	1.7618	1.6990
ν_d	29.1	21.9	27.0	27.7	26.5	30.0

表 2 化学的耐久性

	耐 酸 性
実施例 3 2	0.04 パーセント
従来の光学ガラス	0.073 パーセント
実施例 3 3	0.05 パーセント
従来の光学ガラス	0.093 パーセント

本発明によれば、高分散の、光線透過率特性がすぐれたかつ化学的耐久性の優れた、光学ガラスを工業的に安定して生産することができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は、本発明に係る光学ガラス及び従来の光学ガラスの分光透過率曲線を示す。

図 1

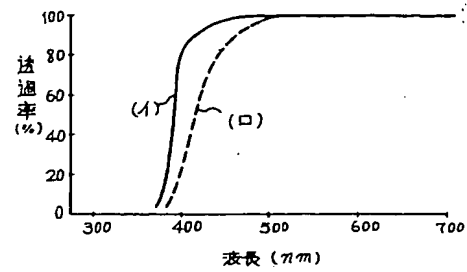


図 2

